

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2002 年 6 月 20 日 (20.06.2002)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 02/48794 A1(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: G03F 7/038, 7/004, H05K 3/28

(21) 国際出願番号: PCT/JP01/10288

(22) 国際出願日: 2001 年 11 月 26 日 (26.11.2001)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2000-379432

2000 年 12 月 13 日 (13.12.2000) JP

特願 2000-380988

2000 年 12 月 14 日 (14.12.2000) JP

特願 2001-99983

2001 年 3 月 30 日 (30.03.2001) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 互応化学工業株式会社 (GOO CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒611-0043 京都府宇治市伊勢田町井尻 58 番地 Kyoto (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 大同弘子 (DAIDO, Hiroko) [JP/JP]. 橋本壮一 (HASHIMOTO,

Soichi) [JP/JP]. 久保竜哉 (KUBO, Tatsuya) [JP/JP]. 中田啓之 (NAKATA, Akiyuki) [JP/JP]. 古川輝雄 (FURUKAWA, Teruo) [JP/JP]; 〒611-0043 京都府宇治市伊勢田町井尻 58 番地 互応化学工業株式会社内 Kyoto (JP).

(74) 代理人: 弁理士 武石靖彦, 外 (TAKEISHI, Yasuhiko et al.); 〒604-0835 京都府京都市中京区御池通高倉西入高宮町 200 番地 千代田生命京都御池ビル 8 階 みのり特許事務所 Kyoto (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: SOLDER RESIST INK

(54) 発明の名称: ソルダーレジストインク

(57) Abstract: A solder resist ink characterized by comprising (A) a ultraviolet-curing component, (B) a photopolymerization initiator, and (C) a copper-phthalocyanine pigment containing at least one halogen atom in the chemical structure and having a halogen content of 25 % or below based on the molecular weight. This ink can efficiently form a permanent protective film reduced in halogen content. When an ultraviolet-curing resin (A-1) having in side chains ethylenically unsaturated groups and carboxyl groups is used as the component (A), products useful as photo solder resist ink can be obtained.

(57) 要約:

本発明のソルダーレジストインクは、(A) 紫外線硬化性成分、(B) 光重合開始剤、および (C) 化学構造式中に少なくとも 1 個のハロゲン原子を有し、分子量中に占めるハロゲン含有量が 25 % 以下の銅フタロシアニン顔料を含むことを特徴とするものであり、ハロゲン含有量の少ない永久保護膜を効率よく製造できる。なお、(A) 成分として、(A-1) 側鎖にエチレン性不飽和基とカルボキシル基とを有する紫外線硬化性樹脂を使用した場合には、フォトソルダーレジストインクとして有用な製品を得ることができる。



WO 02/48794 A1



添付公開書類：  
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

### ソルダーレジストインク

#### 技術分野

本発明は、プリント配線板の永久保護膜を形成するためのソルダーレジストインクに関する。更に詳しくは、本発明は紫外線照射して硬化するソルダーレジストインクに関するもので、現像可能なフォトソルダーレジストインクと、非現像タイプの紫外線硬化型ソルダーレジストの双方を含む。

なお、このソルダーレジストインクは、燃焼時における有毒ガス発生量が著しく低減化されている。

#### 背景技術

電気製品において使用されているプリント配線基板は、銅張積層板などの基板上に所定の配線が形成されたものである。このプリント配線基板はソルダリングの際に不要な部分へのはんだの付着を防止して、電氣的短絡を回避等するとともに、その寿命の短縮化を防止するために、基板上に導体配線を形成した後、ソルダーレジストインクの硬化物から成る永久保護膜が所定パターンで形成されるのが一般的である。

このようなプリント配線基板を構成する基板やソルダーレジストインクには、従来、臭化物等のハロゲン化合物が含まれており、その燃焼時に有毒ガスが発生する場合があり、問題となっていた。

しかしながら、近年における環境問題や人体に対する安全性への関心の高まりに伴って燃焼時に有毒ガスを発生しないプリント配線基板の開発が求められている。このような要求に応じて、例えば脱ハロゲン化されたガラスエポキシ銅張積層板等の基板が開発されているが、ソルダーレジストインクに関しては、十分なハロゲン含有量の低減化を達成するには至っていない。

一般的に、プリント配線基板上において形成されたソルダーレジストインクの永久保護膜は、目視検査時における視認性に優れ、しかも目に優しいことが必要であり、そのために、この永久保護膜は緑色または青色を呈していることが要求されている。

そこで、従来、フタロシアニングリーン等の着色顔料が配合されて成る緑色のソルダーレジストインクがあった。しかしながら、このフタロシアニングリーンは、その化学構造式中に塩素や臭素を高比率で含んでいる。具体的に示すと、例えばカラーインデックス（C. I.）がピグメントグリーン7であるフタロシアニングリーンは1分子中に約47重量%の塩素を含んでおり、またピグメントグリーン36であるフタロシアニングリーンは1分子中に約5重量%の塩素と約60重量%の臭素を含んでいる。

従って、フタロシアニングリーンのようなハロゲンを高比率で含む着色顔料を配合して成る従来のソルダーレジストインクは、その燃焼時に、多量の有毒ガスを発生してしまう。

一方、無ハロゲンの着色顔料を配合して、永久保護膜の低ハロゲン化を図ったソルダーレジストインクも提案されている。

一例を示すと、化学構造式中にハロゲンを含まない青色顔料を配合した青色の

ソルダーレジストインクがある。ここに配合されている青色顔料としては、例えば、C. I. ピグメントブルー 15 で示されるものの内で、その化学構造式中にハロゲンを含まない銅フタロシアニンブルーや、C. I. ピグメントブルー 16 で示されるものの内で、その化学構造式中にハロゲンを含まない無金属フタロシアニンブルーなどが挙げられる。

また、化学構造式中にハロゲンを有さない青色顔料と化学構造式中にハロゲンを有さない黄色顔料とを組み合わせ合わせて配合してなり、緑色の永久保護膜を形成するソルダーレジストインクも提案されている。

しかしながら、これらの化学構造式中にハロゲンを有さない着色顔料、特に青色顔料は、粒子の粉碎性や分散性が悪いことに加え、この顔料を配合してなるソルダーレジストインクの永久保護膜はソルダリング等の加熱処理を受けた場合に退色しやすい。

そこで、本発明は、粉碎性や分散性が良い青色顔料を使用して、効率的に調製され得るソルダーレジストインクを提供することを課題とする。特に本発明では、燃焼時におけるハロゲンガスの発生量が少なく、しかもソルダリング等の加熱処理を受けた場合にも退色しにくい永久保護膜を形成できるソルダーレジストインクを提供することを課題とする。

### 発明の開示

本発明は、

(A) 紫外線硬化性成分、

(B) 光重合開始剤、および

(C) 化学構造式中に少なくとも1個のハロゲン原子を有し、分子量中に占めるハロゲン含有量が25%以下の銅フタロシアニン顔料を含むことを特徴とするソルダーレジストインクである。

前記(A)成分として、(A-1)側鎖にエチレン性不飽和基とカルボキシル基とを有する紫外線硬化性樹脂を使用した場合には、フォトソルダーレジストインクとして有用な製品を得ることができる。

さらに、(A)成分には、(A-4)エチレン性不飽和単量体を含ませるのが好ましい。

また、通常、このソルダーレジストインクは、さらに(D)有機溶剤を含んでいることが好ましい。

(A)成分として、(A-1)の紫外線硬化性樹脂を使用したソルダーレジストインクは、さらに、(E)多官能エポキシ化合物を含んでいることが好ましい。

また、このソルダーレジストインクの硬化物中のハロゲン含有量は500ppm以下になっていることが好ましい。

また、上記のソルダーレジストインクにおいて配合される(A-1)成分としての紫外線硬化性樹脂および(E)成分としての多官能エポキシ化合物は、例えば、過酸法によって合成されたハロゲン含有しないエポキシ化合物、またはハロゲン含有量を低減化するための処理を施したエポキシ化合物から調製されたものであることが好ましく、このようにして調整された(A-1)成分および/ま

たは（E）成分を使用すると、本発明のフォトソルダーレジストインクの硬化物中のハロゲン含有量を150 ppm以下にすることができる。

上記のソルダーレジストインクは、さらに、分子量中のハロゲン含有量が25%以下である第二の着色顔料を含むことが好ましい。

また、前記（A）成分として、（A-3）エポキシ（メタ）アクリレートおよび／または多価フェノールのポリエーテル化物と（メタ）アクリル酸とのエステル化物と、前記（A-3）成分以外の（A-4）エチレン性不飽和化合物を使用してもよく、この場合、紫外線硬化型のソルダーレジストインクとして有用な製品を得ることができる。

この場合も、ソルダーレジストインクの硬化物中のハロゲン含有量は500 ppm以下になっていることが好ましい。

また、このソルダーレジストインクに含まれる（A-3）成分は、過酸法によって合成されたハロゲンを含有しないエポキシ化合物、またはハロゲンを低減化するための処理を施したエポキシ化合物から調製されていることが好ましい。この場合、ソルダーレジストインクの硬化物中のハロゲン含有量は、150 ppm以下であることが好ましい。

また、上記のソルダーレジストインクは、さらに、分子量中のハロゲン含有量が25%以下である第二の着色顔料を含むことが好ましい。

本発明のソルダーレジストインクに含まれる、（A）紫外線硬化性成分、（B）光重合開始剤、および（C）化学構造式中に少なくとも1個のハロゲン原子を

有し、分子量中に占めるハロゲン含有量が25%以下の銅フタロシアニン顔料について説明すると、下記の通りである。

#### (A) 紫外線硬化性成分

(A) 成分は、紫外線硬化性機能を有する成分であり、(C) 成分－光重合開始剤－と併用することにより、ソルダーレジストインクを、紫外線を照射により硬化するものとする。

なお、ソルダーレジストインクは、(D) 成分－有機溶剤－を含んでもよいが、この有機溶剤を除いて、本発明のソルダーレジストインク中に含まれる(A) 成分の量は、20～80重量%程度であるのが好ましい。

本発明において配合される(A) 成分は、紫外線照射によって硬化するものであれば特に限定されず、例えば、光反応性の二重結合を有する紫外線硬化性樹脂や光重合性の単量体等の従来周知の紫外線硬化性成分のなかから任意に選択される。

#### (B) 光重合開始剤

本発明で使用される光重合開始剤は、特に限定されないが、好ましいものとして、例えば、ベンゾイン；ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテルおよびベンゾインイソプロピルエーテル等のベンゾインのアルキルエーテル類；アセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2,2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、および1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン等のアセトフェノン類；2-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノンおよび2-アミルアントラキノン等のアントラキノン類；2,4-ジメチルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2-イソプ

ロピルチオキサントン、4-イソプロピルチオキサントンおよび2, 4-ジイソプロピルチオキサントン等のチオキサントン類；ベンジルジメチルケタール等のケタール類；ベンゾフェノン、3, 3-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、3, 3', 4, 4'-テトラ（t-ブチルペルオキシシルカルボニル）ベンゾフェノンおよび4-ベンゾイル-4-メチルジフェニルスルフィド等のベンゾフェノン類又は2, 4-ジイソプロピルキサントン等のキサントン類；2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オンおよび1-ヒドロキシシクロヘキシル-フェニル-ケトン等の $\alpha$ -ヒドロキシケトン類；2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノ-1-プロパノン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1, 4, 4'-ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン等の窒素原子を含むもの；（2, 4, 6-トリメチルベンゾイル）ジフェニルホスフィンオキシド等が挙げられる。これらの光重合開始剤は、単独で使用されても、二種以上組み合わせて使用されてもよい。

また、これらの光重合開始剤は、p-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、p-ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエステル、2-ジメチルアミノエチルベンゾエート等の第三級アミン系等の公知の光重合促進剤や増感剤等と併用しても良い。

また、可視光、近赤外線露光用等の光重合開始剤も使用可能である。

かかる（B）成分-光重合開始剤-は、任意に含まれる有機溶剤を除いた、ソルダーレジストインクの全成分中に、0.1～30重量%程度含まれればよく、0.1～10重量%、特に0.1～7重量%含まれるのが好ましい。上記の範囲の配合量で光重合開始剤が含まれている場合に、本発明のソルダーレジストイン

クは優れた光硬化性を示し、得られる永久保護膜の物性も良好になる。

### (C) 着色顔料

本発明のソルダーレジストインクに、上記(A)及び(B)成分に加えて含まれる(C)成分は、化学構造式中に少なくとも1個のハロゲン原子を有し、分子量中に占めるハロゲンの量が25%以下の銅フタロシアニン顔料である。

このような銅フタロシアニン顔料としては、C. I. ピグメントブルー15 (15:1等を含む)で示されるもの内で、化学構造式中にハロゲンとして塩素を1〜3個含むものが例示される。

このような銅フタロシアニン顔料は、無ハロゲンのフタロシアニン顔料と比較して、混練時の粉碎性や分散性が良好であり、また、耐熱性にも優れている。また、上記の着色顔料を配合してなる本発明のフォトソルダーレジストインクの永久保護膜を燃焼させてもハロゲンガスの発生量は少くなっており、またソルダーリングのような加熱処理を受けた場合や長時間光に露爆された場合にも永久保護膜は退色しにくくなっている。

なお、本発明のソルダーレジストインクにおいて、上記の銅フタロシアニン顔料に加えて、他の着色顔料(以下、「第二の顔料」という)が配合されていてもよい。このような第二の顔料は、特に限定されるものではないが、分子量中に占めるハロゲンの量が25%以下のものであるか、化学構造式中にハロゲン原子を含まないものであることが好ましく、これによって、形成される永久保護膜のハロゲン含有量を十分に低減することができる。

本発明のインクの配合されうる上記の第二の顔料としては以下のものが例示さ

れる。

(青色顔料)

化学構造式中にハロゲン原子を含まない青色顔料としては、C. I. ピグメントブルー 15 で示されるものの内で、その化学構造式中にハロゲンを含まない銅フタロシアニンブルー、

C. I. ピグメントブルー 16 で示される無金属フタロシアニンブルー、

C. I. ピグメントブルー 63 および 66 で示されるインジゴ、

C. I. ピグメントブルー 65 等で示される縮合多環系の顔料、

C. I. ピグメントブルー 60 等で示されるアントラキノン系の顔料、

C. I. ピグメントブルー 1、2、3、10、14、18、19、24、56、57 および 61 等で示されるアルカリブルー、

C. I. ピグメントブルー 27 で示される紺青、

C. I. ピグメントブルー 28 で示されるコバルトブルー、および

C. I. ピグメントブルー 29 で示される群青等が例示できる。これらの顔料は、それぞれ単独で、または適宜組み合わせて使用され得る。

(黄色顔料)

化学構造式中にハロゲン原子を含まない黄色顔料としては、カラーインデックスで C. I. ピグメントイエローとして分類されている顔料が例示されるとともに好ましいものである。このような黄色顔料としては、特に、

C. I. ピグメントイエロー 139 および 185 等で示されるイソインドリン系の顔料、

C. I. ピグメントイエロー 120、151、175、180、181 および 194 等で示されるベンツイミダゾロン系の顔料、

C. I. ピグメントイエロー 148、182 および 192 等で示される縮合多環系の顔料、

C. I. ピグメントイエロー101等で示されるビスアゾメチン系の顔料、  
C. I. ピグメントイエロー1、4、5、7、9、65、74、150、154  
および167等で示されるモノアゾ系の顔料、  
C. I. ピグメントイエロー24、108、123、147および193等で示  
されるアントラキノン系の顔料、  
C. I. ピグメントイエロー155等で示されるビスアゾ系の顔料、  
C. I. ピグメントイエロー117、129、153、177および179等で  
示される金属錯体系の顔料、  
C. I. ピグメントイエロー24で示されるフラバントロンイエロー、  
C. I. ピグメントイエロー42等で示される酸化鉄系の顔料、および  
C. I. ピグメントイエロー61、62、100、104、133、168およ  
び169等で示されるアゾレーキ系の顔料等を例示できる。

また、化学構造式中に少なくとも1個のハロゲン原子を有する黄色顔料であっ  
て、分子量中に占めるハロゲンの量が25%以下であるものとして例示され、ま  
た好ましいものとしては、

C. I. ピグメントイエロー3で示されるモノアゾ系の顔料、  
C. I. ピグメントイエロー12、13、14および17で示されるジアゾ系の  
顔料、

その他C. I. ピグメントイエロー55で示される顔料等を例示できる。

これらの黄色顔料はそれぞれ単独で、または適宜組み合わせて使用され得る。

#### (橙色顔料)

化学構造式中にハロゲン原子を有さない橙色顔料としては、カラーインデック  
スでC. I. ピグメントオレンジとして分類されているものが例示されるととも  
に好ましいものである。このような橙色顔料としては、特に、

C. I. ピグメントオレンジ1、2、3、5、6、17、62および64等で示

されるモノアゾ系の顔料、

C. I. ピグメントオレンジ 40 および 41 等で示されるピラントロン系の顔料、

C. I. ピグメントオレンジ 14、15、16、50 および 63 等で示されるジスアゾ系の顔料、

C. I. ピグメントオレンジ 75 等で示されるセリウムスルフィド、

C. I. ピグメントオレンジ 43 等で示されるペリノン系の顔料、

C. I. ピグメントオレンジ 71 および 73 等で示されるジケトピロロピロール系の顔料、

C. I. ピグメントオレンジ 48 および 49 等で示されるキナクリドン系の顔料、

C. I. ピグメントオレンジ 65、68、17 : 1 等で示される金属錯体系の顔料等が例示できる。

一方、化学構造式中に少なくとも 1 個のハロゲン原子を有する橙色顔料であって、分子量中に占めるハロゲンの量が 25 % 以下であるものとして例示され、また好ましいものとしては、

C. I. ピグメントオレンジ 36 等で示されるモノアゾ系の顔料、

C. I. ピグメントオレンジ 13 および、34 等で示されるモノアゾ系の顔料が例示できる。

これらの橙色顔料はそれぞれ単独で、又は適宜組み合わせ使用され得る。

一般的に、永久保護膜を形成するソルダーレジストインクは、それによって形成される永久保護膜が、目視検査における視認性に優れ、しかも目に優しくなるように緑色に着色されることが好ましい。

上記のように、本発明のインクは、化学構造式中に少なくとも 1 個のハロゲン

原子を有し、分子量中に占めるハロゲンの量が25%以下である（C）成分としての銅フタロシアニン顔料が必須成分として配合されているものであるが、この銅フタロシアニン顔料に加えて、上記のような青色顔料、黄色顔料および橙色顔料から選択される少なくとも1種類の顔料を更に配合することによって、緑色又は青色、特に緑色の永久保護膜を得ることができる。しかもこのような緑色の永久保護膜は低ハロゲン化されている。

なお、特開2000-232264号公報に記載の発明は低ハロゲン化されているという点では優れているが、使用されている顔料の粉碎性や分散性は必ずしも良好ではなかったが、本発明において配合されている顔料は粉碎性や分散性も良好であり、着色顔料の使用量を減らすことができる。また、このような本発明のソルダーレジストインクの永久保護膜は、燃焼時におけるハロゲンガスの発生量が少なく、しかもソルダリングなどの加熱処理を受けた場合にも退色しにくくなっている。

なお、色ムラの少ない鮮やかな緑色の永久保護膜を形成するフォトソルダーレジストインクを得るためには、（C）成分としての銅フタロシアニン顔料と第二の顔料との重量比は、銅フタロシアニン：第二の顔料が1：10～10：1であるのが好ましく、特に1：5～5：1であるのがよい。

本発明において、化学構造式中に少なくとも1個のハロゲン原子を有し、分子量中に占めるハロゲンの量が25%以下である（C）成分としての銅フタロシアニン顔料の配合量は特に限定されないが、任意的に含まれる有機溶剤を除く、本発明のインクの全成分中に、0.1～20重量%程度含まれるのが好ましく、0.1～10重量%、特に0.2～5重量%含まれるのが好ましい。銅フタロシアニン顔料の配合量が上記の範囲にある場合において、紫外線透過率の減少による

光反応性の低下を抑制しつつ目視検査時の視認性が良好な永久保護膜を形成できる。

また、上記銅フタロシアニン顔料と上記第二の顔料との合計量は、特に限定されないが、任意的に含まれる有機溶剤を除く、本発明のインクの全成分中に、0.1～20重量％程度含まれるのが好ましく、0.1～10重量％、特に0.2～5重量％含まれるのが好ましい。上記銅フタロシアニン顔料と上記第二の顔料との合計の配合量が上記の範囲にある場合において、紫外線透過率の減少による光反応性の低下を抑制しつつ目視検査時の視認性が良好な永久保護膜を形成できる。

#### (I) フォトソルダーレジストインク

本発明のソルダーレジストインクがフォトソルダーレジストインクとして利用される場合、インクを有機溶剤或いは希アルカリ水溶液等で現像可能なものとするのが好ましく、(A)成分として、紫外線硬化性樹脂を使用するのがよい。

特に、インクを希アルカリ水溶液で現像可能なものとするには、(A)成分として、前記(A-1)成分、すなわち側鎖にエチレン性不飽和基とカルボキシル基とを有する紫外線硬化性樹脂を使用するのが好ましい。

なお、本発明において、「フォトソルダーレジストインク」とは、いわゆる現像型のソルダーレジストインクをいい、例えば、基板上に塗布されたソルダーレジストインクに紫外線を選択的に露光してこの被露光部分のソルダーレジストインクを硬化し、しかる後に未露光部分のソルダーレジストインクを、例えば希アルカリ水溶液中で洗浄除去して、所定パターンの永久保護膜を得るタイプのソルダーレジストインクが該当する。

前記（A－1）成分は、その化学構造式中に光硬化性のエチレン性不飽和基およびカルボキシル基を有しているため、紫外線等の露光によって所定のエネルギーを吸収すると、これによる露光部分は硬化して希アルカリ水溶液に対する分散性や溶解性が低下する。従って、（A－1）成分を含む本発明のフォトソルダーレジストインクを、基板に塗布し、選択的に露光して、露光部分のフォトソルダーレジストインクを硬化させ、その後、この基板を希アルカリ水溶液で洗浄して非露光部分の未硬化のフォトソルダーレジストインクを希アルカリ水溶液によって溶解除去することにより、所定パターンを基板上に形成することができる。

この（A－1）成分である紫外線硬化性樹脂は、化学構造式中に光重合性のエチレン性不飽和基を有している。このような光重合性のエチレン性不飽和基としては、（メタ）アクリロイル基やビニル基等の不飽和基を例示することができる。この光重合性のエチレン性不飽和基の含有量は特に限定されないが、紫外線硬化性樹脂中の不飽和基の含有量は0.01～10モル/Kg（紫外線硬化性樹脂）、特に好ましくは、0.1～5モル/Kgになっている。紫外線硬化性樹脂中の不飽和基の含有量が上記のような範囲にある場合に、特に優れた露光感度と現像性とを兼ね備えるフォトソルダーレジストインクを調製することができる。

また（A－1）成分としての紫外線硬化性樹脂は、好ましくは、その酸価が30～200mg KOH/g、特に酸価が40～160mg KOH/gになっているものである。紫外線硬化性樹脂の酸価が上記の範囲にある場合に、他の成分との相溶性が良好になるとともに、特に良好な露光感度、現像性および解像性を有するフォトソルダーレジストインクを調製することができる。

さらに（A－1）成分としての紫外線硬化性樹脂の重量平均分子量は、特に限

定されるものではないが、3,000～400,000、特に5,000～100,000、最適には5,000～50,000になっていることが好ましい。紫外線硬化性樹脂の重量平均分子量が上記の範囲にある場合に、本発明のフォトリソレジストインクの解像性や露光感度のバランスが特に優れる。

(A-1)成分としては、例えば、「側鎖にエポキシ基を有するポリマー」中の前記エポキシ基に「カルボキシル基を有するエチレン性不飽和化合物」と「多価カルボン酸無水物」とを付加して成る紫外線硬化性樹脂が挙げられる。

上記(A-1)成分として例示される紫外線硬化性樹脂を調製するための「側鎖にエポキシ基を有するポリマー(骨格ポリマー)」としては、次のようなエポキシ化合物とエチレン性不飽和単量体との共重合体が挙げられる。

即ち、エポキシ化合物としては、グリシジル(メタ)アクリレートや2-メチルグリシジル(メタ)アクリレート等のグリシジル(メタ)アクリレート類、および(3,4-エポキシシクロヘキシル)メチル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸のエポキシシクロヘキシル誘導体類等が挙げられる。

また、エチレン性不飽和単量体としては、脂肪族又は脂環族のアルキル(メタ)アクリレート；ベンジル(メタ)アクリレート等の芳香族系(メタ)アクリレート；ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートやメトキシエチル(メタ)アクリレート等のエチレングリコールエステル系(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールエステル系(メタ)アクリレートおよびプロピレングリコール系(メタ)アクリレート；(メタ)アクリルアミド系化合物；N-置換マレイミド系化合物；ビニルピロリドン；(メタ)アクリロニトリル；酢酸ビニル；スチレン； $\alpha$ -メチルスチレン；およびビニルエーテル等が挙げられる。

なお、本明細書において、(メタ)アクリル酸とはアクリル酸とメタクリル酸とを総称するものであり、(メタ)アクリレートとはアクリレートとメタクリレートとを総称するものである。

また、(A-1)成分として例示される紫外線硬化性樹脂を調製するための「側鎖にエポキシ基を有するポリマー(骨格ポリマー)」としては、上記のエポキシ化合物とエチレン性不飽和単量体との共重合体に加えて、例えばフェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールA-ノボラック型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂(例えばダイセル化学工業社製「EHP E-3150」)、およびトリス(ヒドロキシフェニル)メタンの誘導体である多官能エポキシ樹脂(例えば、日本化薬(株)製EPPN-502H、およびダウケミカル社製タクテックス-742及びXD-9053等)等のエポキシ樹脂を挙げることができる。

また、(A-1)成分として例示される紫外線硬化性樹脂を調製するための「カルボキシル基を有するエチレン性不飽和単量体」としては、例えば(メタ)アクリル酸、クロトン酸、桂皮酸、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルコハク酸、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルフタル酸、 $\beta$ -カルボキシエチルアクリレート、アクリロイルオキシエチルサクシネート、2-プロペノイックアシッド、3-(2-カルボキシエトキシ)-3-オキシプロピルエステル、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルテトラヒドロフタル酸および2-(メタ)アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸等のエチレン性不飽和基を1個有するもの、並びにペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)ア

クリレート等のヒドロキシ基を有する多官能アクリレートに二塩基酸無水物を反応させて得られるもののようなエチレン性不飽和基を複数有するものが挙げられる。

これらの中でもカルボキシ基を1個有するものが好ましく、特に（メタ）アクリル酸を用いるか、（メタ）アクリル酸を主成分として用いるのが好ましい。（メタ）アクリル酸により導入されるエチレン性不飽和基は光反応性に優れるからである。

これらの「カルボキシ基を有するエチレン性不飽和単量体」はそれぞれ、単独で、または適宜組み合わせて使用できる。

また、（A-1）成分として例示される紫外線硬化性樹脂を調製するための「多価カルボン酸無水物」としては、例えば、無水コハク酸、無水メチルコハク酸、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、無水グルタル酸、無水イタコン酸、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、無水メチルナジック酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸およびメチルヘキサヒドロ無水フタル酸等の2塩基酸無水物、並びに無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、無水ベンゾフェノンテトラカルボン酸およびメチルシクロヘキセンテトラカルボン酸無水物等の3塩基酸以上の酸無水物が挙げられる。

これらの「多価カルボン酸無水物」はそれぞれ、単独で、または適宜組み合わせて使用できる。

上記のような、側鎖にエポキシ基を有するポリマーの前記エポキシ基に、カルボキシ基を有するエチレン性不飽和化合物と多価カルボン酸無水物とを付加して（A-1）成分として例示される紫外線硬化性樹脂を調製するための付加反応

は、例えば熱重合禁止剤及び付加触媒の存在下において60～150℃程度に加熱することによって行われる。

なお、上記の付加反応は、「側鎖にエポキシ基を有するポリマー」に「カルボキシル基を有するエチレン性不飽和化合物」を付加させた後に「多価カルボン酸無水物」を付加させてもよく、また、「側鎖にエポキシ基を有するポリマー」に「多価カルボン酸無水物」を付加させた後に「カルボキシル基を有するエチレン性不飽和化合物」を付加させてもよいが、前者の方が好ましい。

後述の有機溶剤を除く本発明のフォトソルダーレジストインクの全成分中における上記(A-1)成分の配合量は、特に限定されないが、好ましくは10～80重量%、更には20～70重量%、最適には25～60重量%になっている。

(A-1)成分の配合量が上記の範囲にある場合に、アルカリ現像性、感度および解像性が良好なフォトソルダーレジストインクを得ることができる。

#### (A-4) エチレン性不飽和単量体

また、本発明のフォトソルダーレジストインクは、上記の(A-1)成分に加えて、さらに(A)成分として(A-4)エチレン性不飽和単量体を配合して、塗布性、耐熱性および絶縁性等の特性を向上させてもよい。また、この(A-4)光重合性エチレン性不飽和単量体は、希釈剤としての役割を果たすとともに、露光感度を調節する役割を果たす。

このようなエチレン性不飽和単量体としては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、N-ビニルピロリドン、(メタ)アクリロイルモルフォリン、メトキシテトラエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレー

ト、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、N，N－ジメチル（メタ）アクリルアミド、N－メチロール（メタ）アクリルアミド、N，N－ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、N，N－ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、メラミン（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、イソボニル（メタ）アクリレート、シクロペンタニルモノ（メタ）アクリレートおよびシクロペンテニルモノ（メタ）アクリレート；多塩基酸とヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートとのモノエステル、ジエステル、トリエステル又はポリエステル；ポリエステル（メタ）アクリレート、ウレタン（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリレート単量体等が挙げられる。

これらのエチレン性不飽和単量体は、本発明のフォトソルダーレジストインクを調製するために、それぞれ単独であるいは適宜組み合わせて、配合されてうる。

有機溶剤を除くフォトソルダーレジストインク中の上記（A－4）エチレン性不飽和単量体の配合量は、特に限定されないが、好ましくは1～50重量%、更には1～40重量%、最適には1～30重量%である。上記の範囲の光重合性エチレン性不飽和単量体を配合することによって、乾燥塗膜が適度な表面粘着性を有するとともに、パターンを描いたネガマスクを乾燥塗膜に当てて露光する際のネガマスクの汚損の問題を防止できる。

また、本発明のフォトソルダーレジストインクは、必要に応じて、さらに、エポキシ（メタ）アクリレート等の紫外線硬化性高分子、（メタ）アクリル酸エステル共重合体、スチレンーマレイン酸樹脂等のエチレン性不飽和化合物の重合体、或いは、これらにさらにエチレン性不飽和基を導入してなる紫外線硬化性重合体等を配合してもよい。

本発明のフォトソルダーレジストインクは、このような（A）成分と共に、前述した（B）成分と（C）成分を併含するものであり、（C）成分の銅フタロシアニン顔料の配合により、フォトソルダーレジストインクの永久保護膜は、先に述べたように、実質的に緑色又は青色になっているため、本発明のフォトソルダーレジストインクを使用して作製されたプリント配線基板のパターンは、目視検査の際の視認性に優れ、しかも目に優しい。

また、本発明のフォトソルダーレジストインクが、上記銅フタロシアニン顔料に加えて、他の着色顔料「第二の顔料」を配合したものであってもよいことは、前述した通りである。なお、銅フタロシアニン顔料と第二の顔料の配合割合等も前述した通りである。

#### （D）有機溶剤

本発明のソルダーレジストインクには、更に（D）成分として有機溶剤が配合されてもよく、フォトソルダーレジストインクの場合には、特に有機溶剤が配合するのが好ましい。

本発明に好適な有機溶剤としては、例えば、エタノール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、イソブチルアルコール、2-ブチルアルコール、ヘキサノールおよびエチレングリコール等の直鎖若しくは分岐

状の炭素鎖を有する 1 級、2 級若しくは多価のアルコール類；メチルエチルケトンおよびシクロヘキサノン等のケトン類；トルエンおよびキシレン等の芳香族炭化水素類；スワゾールシリーズ（丸善石油化学社製）およびソルベッソシリーズ（エクソン・ケミカル社製）等の石油系芳香族系混合溶剤；セロソルブおよびブチルセロソルブ等のセロソルブ類；カルビトールおよびブチルカルビトール等のカルビトール類；プロピレングリコールメチルエーテル等のプロピレングリコールアルキルエーテル類；ジプロピレングリコールメチルエーテル等のポリプロピレングリコールアルキルエーテル類；酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート、ブチルカルビトールアセテートおよびプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等の酢酸エステル類；並びにジアルキルグリコールエーテル類等が挙げられる。これらの有機溶剤は、本発明のフォトソルダーレジストインクを調製するために、それぞれ単独であるいは適宜組み合わせて配合される。

これらの有機溶剤は、本発明のソルダーレジストインク中に、任意の割合で配合されてよく、例えば 1 ～ 95 重量%、好ましくは 5 ～ 95 重量%、特に 20 ～ 95 重量%の割合で配合されることが多い。有機溶剤を配合することによって得られる本発明のフォトソルダーレジストインクは基板上への塗布性に優れる。

#### （E）多官能エポキシ化合物

本発明のフォトソルダーレジストインクには、上記の（A-1）紫外線硬化性樹脂に加えて、任意成分としての（E）多官能エポキシ化合物が配合されてもよい。

上記の多官能エポキシ化合物としては、特に限定されないが、例えばビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノール A

## 2 2

ーノボラック型エポキシ樹脂、N-グリシジル型エポキシ樹脂又は脂環式エポキシ樹脂（例えばダイセル化学社製「EHP E-3150」）、「YX-4000」（油化シェルエポキシ社製エポキシ樹脂）、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂及びトリグリシジルイソシアヌレート、およびトリス（ヒドロキシフェニル）メタンから誘導される多官能エポキシ樹脂（日本化薬社製EPPN-502H、ダウケミカル社製タクテックス-742及びXD-9053等）が挙げられる。

また、多官能エポキシ化合物として、エポキシ基を有するエチレン性不飽和単量体の単独重合体或いは共重合体等を使用してもよい。なお、左記の共重合体を使用される場合、共重合体を構成する単量体中にエポキシ基を有するエチレン性不飽和単量体が40モル%以上含まれていることが好ましい。これによって良好な熱硬化性を得ることができる。

なお、特に限定されるものではないが、上記の多官能エポキシ化合物がエポキシ基を有するエチレン性不飽和単量体の単独重合体或いは共重合体である場合には、その重量平均分子量が2,000～200,000であることが好ましい。これによって、優れた熱硬化性を有する硬化皮膜を形成するフォトソルダーレジストインクを調製することができる。

上記の（E）成分としての多官能エポキシ化合物は、有機溶剤を除く本発明のフォトソルダーレジストインクの全成分中に、0.1～50重量%程度、好ましくは0.1～40重量%、より好ましくは5～40重量%の割合で配合されうる。多官能エポキシ化合物の固形分の配合量が上記の範囲にある場合において、現像性及び熱硬化性のバランスが良好なフォトソルダーレジストインクを得ることができる。

### 更なる任意成分

本発明のフォトソルダーレジストインクは、さらに、塗布性、耐熱性および絶縁性等の特性を向上させるために、更なる任意成分を配合してもよい。

このような任意成分としては、例えば、タルク、シリカ、硫酸バリウム、アルミナ、炭酸カルシウムおよびマイカなどの体質顔料、無機顔料、密着性付与剤、レベリング剤、シランカップリング剤、チクソトロピー剤、重合禁止剤、ハレーション防止剤、消泡剤、酸化防止剤、界面活性剤ならびに高分子分散剤が挙げられる。

本発明のフォトソルダーレジストインクは、三本ロール、ボールミルおよびサンドミル等を用いる公知の混練手法によって調製される。

なお、本発明のフォトソルダーレジストインクは、各成分が、予め完全に均一に混合されている必要はない。例えば、例えば（E）成分と（D）成分から成る混合液1と、（A-1）成分、（B）成分、（C）成分及び（D）成分から成る混合液2とを別々に調製しておいて、使用直前に混合液1と混合液2とを混合して使用する形態にしてもよい。

本発明のフォトソルダーレジストインクは、例えば銅張積層板等の基板上に塗布して乾燥され、得られた乾燥塗膜上の所定部分に紫外線を照射してこの部分のフォトソルダーレジストインクを硬化する。しかる後に希アルカリ溶液中で非露光部を除去することによって現像され、その後のポストバークによって除去されずに残ったフォトソルダーレジストインクは永久保護膜になる。

現像液として使用される希アルカリ溶液は、水溶液であることが好ましいが、

例えばアルコール等の親水性有機溶媒を含む水性溶液であってもよい。

上記のようにして得られる永久保護膜は、ハロゲン含有量が、好ましくは500 ppm以下（現実的には0.1～500 ppm）、更には300 ppm以下（現実的には0.1～300 ppm）、最適には150 ppm以下（現実的には0.1～150 ppm）になっている。これによって、燃焼時における有毒なハロゲンガスの発生は著しく低減される。

また、本発明によると、（A-1）成分における「側鎖にエポキシ基を有するポリマー」やその製造に用いられるエポキシ基を有するエチレン性不飽和単量体、また、（E）多官能エポキシ化合物やその製造に用いられるエポキシ基を有するエチレン性不飽和単量体は、特に限定されず、工業的に入手可能なものを用いることによって、硬化皮膜中のハロゲン含有量を、上記のように500 ppm以下（現実的には0.1～500 ppm）にすることができる。

なお、従来、フォトソルダーレジストインクを調製するためのエポキシ化合物としては、特に、多環フェノール系の化合物から誘導されるエポキシ樹脂やグリシジルメタクリレート等のグリシジル基を有するエチレン性不飽和単量体等が汎用されていたが、これらは工業的にはエピクロロヒドリンの付加と、HClの脱離によって製造されており、製品中には反応副生物や不純物等としてハロゲンが高濃度で含有されていた。

このため、このようにして製造されたエポキシ化合物を用いて調製されたフォトソルダーレジストインクは、基板上に形成される硬化皮膜中のハロゲン含有量を150 ppm以下にすることは困難であった。

一方、本発明によると、(A-1)成分の製造に用いるエポキシ化合物、ならびに(E)成分若しくは(E)成分の製造に用いるエポキシ化合物は、そのハロゲン含有量が50ppm以下であるものを使用することが好ましい。このような(A-1)成分および／または(E)成分を使用すると、この本発明のフォトソルダーレジストインクから形成された永久保護膜中のハロゲン含有量は、従来よりも著しく低減化されていて、150ppm以下にすることができる。

本発明のフォトソルダーレジストインクを調製するための上記のようなハロゲン含有量が50ppm以下のエポキシ化合物としては、例えば過酸（例えば、過ギ酸、過酢酸、過安息香酸等）によるエポキシ化反応で合成されたエポキシ樹脂およびエポキシ基を含むエチレン性不飽和単量体を挙げることができる。

これらは製造工程においてはエピクロロヒドリンを使用していないので、ハロゲンフリーである。このようなエポキシ樹脂としては、例えば「EHP E-3150」（ダイセル化学工業（株）製、脂環式エポキシ樹脂）が挙げられ、またエポキシ基を含むエチレン性不飽和単量体としては、例えばサイクロマーA-200（ダイセル化学工業（株）製、脂環式のエポキシ基を含むエチレン性不飽和単量体）、サイクロマーM-100、M-101（ダイセル化学工業（株）製、脂環式のエポキシ基を含むエチレン性不飽和単量体）等が挙げられる。

また、過酸によるエポキシ化反応で合成されたものではないが、例えば塩素低減処理されてなるエポキシ基を含むエチレン性不飽和単量体としてブレンマーGS（日本油脂（株）製、塩素フリー、グリシジルメタクリレート）等の場合にもハロゲン濃度が10ppm以下であり好適に使用される。

## (II) 紫外線硬化型のソルダーレジストインク

一方、本発明のソルダーレジストインクが紫外線硬化型ソルダーレジストインクとして利用される場合、(A)成分としての紫外線硬化性成分は、特に限定されるものではないが、(A-3)エポキシ(メタ)アクリレートおよび/または多価フェノールのポリエーテル化物と(メタ)アクリル酸とのエステル化物と、A-3成分以外の(A-4)エチレン性不飽和化合物とから成ることが好ましい。

即ち、この紫外線硬化型ソルダーレジストインクは、(A-3)エポキシ(メタ)アクリレートおよび/または多価フェノールのポリエーテル化物と(メタ)アクリル酸とのエステル化物、(A-3)成分以外の(A-4)エチレン性不飽和化合物、(B)光重合開始剤および(C)化学構造式中に少なくとも1個のハロゲン原子を有し、分子量中に占めるハロゲン含有量が25%以下の銅フタロシアニン顔料から成る。

なお、本発明において、「紫外線硬化型ソルダーレジストインク」とは、印刷法により所望のパターンを形成して永久保護膜を形成し得るものをいい、例えば、基板上にスクリーン印刷等の従来周知の印刷手法を用いて印刷されたソルダーレジストインクに、紫外線を全面的に露光してこの被露光部分のソルダーレジストインクを硬化して、所定パターンの永久保護膜を得るタイプのソルダーレジストインクが該当する。

(A-3)エポキシ(メタ)アクリレートおよび/または多価フェノールのポリエーテル化物と(メタ)アクリル酸とのエステル化物

本発明の紫外線硬化型のソルダーレジストインクに使用される(A-3)成分のエポキシ(メタ)アクリレートは、エポキシ化合物と(メタ)アクリル酸とのエステル化反応によって生成され得るエポキシ基の全エステル化物または部分エ

ステル化物であり、かかるエポキシ（メタ）アクリレートとしては、従来周知のものを各々単独で又は適宜組み合わせて使用できる。

なお、上記のエポキシ（メタ）アクリレートを生成するエポキシ化合物としては、具体的には、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールA樹脂、ビスフェノールF樹脂、クレゾールノボラック樹脂およびフェノールノボラック樹脂等の多価フェノール類とエピクロルヒドリンとを反応させることにより得られるもの、ならびに脂環式エポキシ樹脂（例えばダイセル化学工業社製の実質的にハロゲンを含まない過酢酸法エポキシ樹脂「EHP E-3150」）等が挙げられる。

一方、（A-3）成分としての、多価フェノールのポリエーテル化物と（メタ）アクリル酸とのエステル化物は、多価フェノールのポリエーテル化物と（メタ）アクリル酸とのエステル化反応によって生成され得る全エステル化物または部分エステル化物である。

なお、上記の多価フェノールのポリエーテル化物は、例えば、多価フェノールに、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドまたはε-カプロラクトンなどを付加することによって得られる。

本発明の紫外線硬化型溶剤レジストインク中における（A-3）成分の配合量は、特に限定されないが、好ましくは（A-3）成分は、本発明の紫外線硬化型溶剤レジストインク中に、10～70重量%、更には15～65重量%、最適には15～60重量%含まれている。（A-3）成分を上記の範囲で含む本発明の紫外線硬化型溶剤レジストインクは、紫外線の照射によって硬化して所望の強度を有する硬化物を得ることができる。

(A-4) A-3成分以外のエチレン性不飽和化合物

本発明の紫外線硬化型のソルダーレジストインクには、(A-3)成分に加えて(A-4)成分として、(A-3)成分以外のエチレン性不飽和化合物が含まれてもよいが、かかる(A-4)成分は、先に例示した通りである。

本発明の紫外線硬化型ソルダーレジストインク中の(A-4)成分の配合量は特に限定されないが、(A-4)成分は本発明のインク中に、好ましくは10～70重量%、更には15～65重量%、最適には20～60重量%含まれるのがよい。(A-4)成分を上記の範囲で含む本発明の紫外線硬化型ソルダーレジストインクは、紫外線の照射によって硬化して所望の強度を有する硬化物を得ることができる。

なお、紫外線硬化性成分を構成する(A-3)成分および(A-4)成分の組成比は、特に限定されないが、(A-3)成分および(A-4)成分の合計100重量部中における(A-3)成分の配合量は、10～70重量部程度であるのがよく、10～60重量部、特に15～50重量部であるのが好ましい。(A-3)成分および(A-4)成分が上記の範囲の配合量で配合される場合に、印刷性に優れしかも硬化性および耐熱性に優れた永久保護膜を形成する紫外線硬化型のソルダーレジストインクを調製できる。

(A-3)成分および(A-4)成分を併用する場合に、使用される(B)成分及び(C)着色顔料の種類や配合割合は、前述した通りであり、また、(C)成分に第二の顔料が併用されてもよいことも、先に述べた通りである。

かかる本発明の紫外線硬化型ソルダーレジストインクには、印刷性、耐熱性お

よび絶縁性等の特性に悪影響を及ぼさない限りは、他の成分が含有されてもよく、このような成分としては、例えばタルク、シリカ、硫酸バリウム、アルミナ、炭酸カルシウムおよびマイカなどの体質顔料、無機顔料、密着性向上剤、レベリング剤、チクソ剤、消泡剤および重合禁止剤などが挙げられる。

本発明の紫外線硬化型ソルダーレジストインクは、例えばスクリーン印刷法やオフセット印刷法等の従来周知の印刷方法を採用することによって、銅張積層板などの基板上に印刷される。

本発明の紫外線硬化型ソルダーレジストインクは、上記のような顔料を使用することによって紫外線硬化型ソルダーレジストインク中のハロゲン含有量を顕著に低減化することができる。具体的には、本発明の紫外線硬化型ソルダーレジストインクのハロゲン含有量は、500 ppm以下（現実的には0.1～500 ppm）、好ましくは400 ppm以下（現実的には0.1～400 ppm）、更には300 ppm以下（現実的には0.1～300 ppm）になっている。従って、本発明の紫外線硬化型ソルダーレジストインクから形成された永久保護膜では、燃焼時のハロゲンガス発生量が著しく少なくなる。

一方、（A-3）成分の製造にエポキシ化合物を用いる場合には、このエポキシ化合物として、ハロゲン含有量が50 ppm以下のものを選択することもできる。これにより、本発明の紫外線硬化型ソルダーレジストインクから形成された永久保護膜中のハロゲン含有量は、従来よりも著しく低減することが可能となり、150 ppm以下にすることができる、これも先に記載したフォトソルダーレジストインクの場合と同様である。

発明を実施するための最良の形態

次に、本発明を実施例に基づいて更に詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

尚、下記に示される「部」及び「%」は、全て重量基準である。

#### 実施例 1

##### (I) フォトソルダーレジストインク

表 1 に記載する配合組成で、本発明に従うサンプル I-1 ～ I-11 と、比較例のサンプル I-12 ～ I-14 を調製した。

なお、表 1 に記載する紫外線硬化性樹脂 (A-1-1)、(A-1-2) (A-1-3) および (A-1-4) は次のようにして調製されたものである。

##### [A-1-1 の合成]

還流冷却器、温度計、窒素置換用ガラス管及び攪拌機を取り付けた四つ口フラスコに、ブレンマー GS (日本油脂製、塩素低減のグリシジルメタクリレート、ハロゲン含有量は 1 ppm 以下) 70 部、メチルメタクリレート 30 部、カルビトールアセテート 100 部、アゾビスイソブチロニトリル 3 部を加えて、攪拌しながら窒素気流下で 80℃ で 5 時間加熱することによって重合して 50% 共重合体溶液を得た。得られた 50% 共重合体溶液にヒドロキノン 0.05 部、アクリル酸 37 部およびジメチルベンジルアミン 0.2 部を加えて 100℃ で 24 時間付加反応を行った。続いてテトラヒドロフタル酸無水物 45 部およびカルビトールアセテート 79 部を加えて 100℃ で 3 時間反応させて、紫外線硬化性樹脂の 50% 溶液 (A-1-1) を得た。

##### [A-1-2 の合成]

EHPE 3150 (脂環式エポキシ樹脂、ダイセル化学工業 (株) 製、エポキ

シ当量179、ハロゲンを含有しない（ハロゲンを検出しなかった））179部をカルビトールアセテート60部に溶解し、さらに攪拌しながらアクリル酸74部、ヒドロキノン0.1部及びジメチルベンジルアミン0.7部を加えて、常法によって90～100℃で24時間反応させた。この反応液にカルビトールアセテート95部を加えて攪拌してエポキシアクリレート溶液を得た。続いて、テトラヒドロフタル酸無水物76部、およびカルビトールアセテート64部を加えて100℃で3時間反応させて、紫外線硬化性樹脂の60%溶液（A-1-2）を得た。

#### 〔A-1-3の合成〕

上記の（A-1-1）の合成において使用したブレンマーGSに代えて、アクリエステルG（三菱レイヨン（株）製、エピクロロヒドリンを使用して得られる不純物としてハロゲンを含むグリシジルメタクリレート、ハロゲン含有量1600ppm）を70部使用した点を除き、（A-1-1）の合成と同様にして紫外線硬化性樹脂の50%溶液（A-1-3）を得た。

#### 〔A-1-4の合成〕

上記の（A-1-2）の合成において使用したEHPE3150に代えて、エピクロンN-680（大日本インキ化学工業株式会社製のクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、エポキシ当量214、ハロゲン含有量1050ppm）を214部使用し、且つ酸無水物添加時に併せて配合するカルビトールアセテートの配合量を78部に変更した点を除き、（A-1-2）の合成と同様にして紫外線硬化性樹脂の60%溶液（A-1-4）を得た。

また、表1に記載したEHPE3150はダイセル化学工業（株）製のエポキシ樹脂であり、エピクロンN-680は大日本インキ化学工業（株）製のクレゾ

ールノボラック型エポキシ樹脂であり、TEPIC-Sは日産化学工業（株）製のトリグリシジルイソシアヌレート（ハロゲン含有量800ppm）であり、いずれも多官能エポキシ化合物である。

また、多官能エポキシ化合物溶液（E-1）は次のようにして調製されたものである。

〔E-1の合成〕

還流冷却器、温度計、窒素置換用ガラス管および攪拌機を取り付けた四つ口フラスコに、ブレンマーGS（日本油脂（株）製、塩素低減のグリシジルメタクリレート）80部、ブチルアクリレート20部、カルビトールアセテート67部およびアゾビスイソブチロニトリル3部を加え、攪拌しながら窒素気流下で85℃で5時間重合して、多官能エポキシ化合物の60%溶液を得た。

次に、本発明における（C）成分である、化学構造式中に少なくとも1個のハロゲン原子を有し、分子量中に占めるハロゲンの量が25%以下である銅フタロシアニン顔料としては、シアニンブルー5025（大日精化工業株式会社（株）製の化学構造式中にハロゲンとしては塩素1個のみ有する銅フタロシアニン顔料C. I. ピグメントブルー15：1）を使用した。

化学構造式中にハロゲンを含まない黄色顔料としては、クロモフタルイエロー2RF（チバ・スペシャリティー・ケミカルズ（株）製のC. I. ピグメントイエロー139）を使用した。

化学構造式中に少なくとも1個のハロゲン原子を有する黄色顔料であって、分子量中に占めるハロゲンの量が25%以下であるものとしては、セイカファーストイエロー10GH（大日精化工業株式会社（株）製のC. I. ピグメントイ

エロー 3) を使用した。

化学構造式中にハロゲンを含まない橙色顔料としては、セイカファーストオレンジ 3064 (大日精化工業株式会社 (株) 製の C. I. ピグメントオレンジ 5) を使用した。

化学構造式中に少なくとも 1 個のハロゲン原子を有する橙色顔料であって、分子量中に占めるハロゲンの量が 25% 以下であるものとしては、セイカファーストオレンジ 900 (大日精化工業株式会社 (株) 製の C. I. ピグメントオレンジ 13) を使用した。

本発明における化学構造式中にハロゲンを含まない青色顔料としては、クロモファインブルー 5008 (C. I. ピグメントブルー 15 : (大日精化工業株式会社 (株) 製の フタロシアニンブルー) を使用した。

高ハロゲン含有の緑色顔料としては、2GN (C. I. ピグメントグリーン 7 : 大日精化工業株式会社 (株) 製の フタロシアニングリーン) を使用した。

光重合開始剤としてイルガキュアー 907 (チバ・ガイギー社製) およびカヤキュア DETX-S (日本化薬 (株) 製) を使用し、レベリング剤としてモダフロー (モンサント社製) を使用した。また、シリカは平均粒径 1  $\mu$ m のものを使用した。

このようにして用意された各成分を、表 1 に記載の配合比率で均一に混合して、(株) 井上製作所製三本ロールで十分に混合して、本発明に従うフォトソルダーレジストインク I-1 ~ I-11 及び比較例のフォトソルダーレジストインク

I-12～I-14を調製した。

上記のようにして得られたフォトソルダーレジストインク I-1～I-11および I-12～I-14を、銅箔35 $\mu$ mのガラスエポキシ基材からなる銅張積層板に予めエッチングしてパターンを形成しておいたプリント配線基板の全面にスクリーン印刷により塗布し、80℃で20分の予備乾燥を行ない、溶剤を揮発させ、膜厚20 $\mu$ mの乾燥塗膜を得た。その後、パターンを描いたマスクを塗膜面に直接当てがい、150mJ/cm<sup>2</sup>の紫外線を照射し、次に1%炭酸ナトリウム水溶液を現像液として現像することによりパターンを形成させ、さらに150℃で60分間加熱硬化を行い、本発明に従うテストピース I-1～I-11および本発明の範囲から外れるテストピース I-12～I-14を作製した。

## 実施例2

### (II) 紫外線硬化型ソルダーレジストインク

実施例としての紫外線硬化型ソルダーレジストインクを調製するために、まず、次のエポキシアクリレート (A-3-1)～(A-3-6)を調製した。

#### エポキシアクリレート (A-3-1)

これは、エピコート154 (油化シエルエポキシ (株) 製のフェノールノボラック型エポキシ樹脂) とアクリル酸とからのエステル化反応によって調製された。これはエポキシ基の全エステル化物である。

#### エポキシアクリレート (A-3-2)

これは、エピコート828 (油化シエルエポキシ (株) 製のビスフェノールA型エポキシ樹脂) とアクリル酸とからのエステル化反応によって調製された。これはエポキシ基の全エステル化物である。

#### エポキシアクリレート (A-3-3)

これは、EPPN-201 (日本化薬 (株) 製のフェノールノボラック型エポキシ樹脂) とアクリル酸とからのエステル化反応によって調製された。これはエポキシ基の全エステル化物である。

#### エポキシアクリレート (A-3-4)

これは、エピクロンN-695 (大日本インキ化学工業 (株) 製のクレゾールノボラック型エポキシ樹脂) とアクリル酸とからのエステル化反応によって調製された。これはエポキシ基の全エステル化物である。

#### エポキシアクリレート (A-3-5)

これは、エピコート152 (油化シエルエポキシ (株) 製のフェノールノボラック型エポキシ樹脂) とアクリル酸とからのエステル化反応によって調製された。これはエポキシ基の全エステル化物である。

#### エポキシアクリレート (A-3-6)

これは、エピクロンN-680 (大日本インキ化学工業 (株) 製のクレゾールノボラック型エポキシ樹脂) とアクリル酸とからのエステル化反応によって調製された。これはエポキシ基の全エステル化物である。

2-アクリロイロキシエチルアシッドホスフェートは共栄社化学 (株) 製のライトエステルPAを使用した。また、2-メタクリロイロキシエチルアシッドホスフェートは共栄社化学 (株) 製のライトエステルPMを使用した。

また、化学構造式中にハロゲンを含まない橙色顔料および青色顔料は、実施例

1と同じ顔料を使用した。また、比較例としての使用した従来の緑色の有機着色顔料も、実施例1において使用した顔料と同じものを使用した。

このようにして用意された各成分を、表2に記載の配合比率で均一に混合して、(株)井上製作所製三本ロールで十分に混練して本発明に従う紫外線硬化型ソルダーレジストインクII-1~II-11及び比較例の紫外線硬化型ソルダーレジストインクII-12~II-14を調製した。

次いで、このようにして得られた紫外線硬化型ソルダーレジストインクを、それぞれ225メッシュスクリーンを使用してスクリーン印刷法によってパターン形成されたプリント配線板上に印刷塗布し、その後、120W/cm(又は80W/cm)のメタルハライドランプ(又は高圧水銀灯)を使用して光量1000mJ/cm<sup>2</sup>で光を照射することによって硬化させて、本発明に従うテストピースII-1~II-7および本発明の範囲から外れるテストピースII-11~II-12を得た。

各実施例及び比較例で得た(I)フォトソルダーレジストインクおよび(II)紫外線硬化型ソルダーレジストインクから調製されたテストピースに対して、鉛筆硬度試験、碁盤目密着性試験、はんだ耐熱性試験、耐溶剤性試験、耐薬品性試験、絶縁抵抗試験およびハロゲン含有量に関する特性評価試験を行った。得られた結果を表1及び表2に併せて記載する。

なお、これらの特性評価試験の方法は、下記の通りである。

鉛筆硬度試験：JIS K-5400, 8.4に準じて行った。鉛筆(三菱ユニ)を用い、傷がつかない最も高い硬度を測定した。

基盤目密着性試験：J I S K-5400, 8.5に準じて行った。エリクセンクロスカット試験器を用いて硬化皮膜を縦・横に11本ずつカットし、セロテープ剥離試験を行った。100の基盤目中の残った数を数えた。

はんだ耐熱性試験：J I S C-6481, 5.5に準じて行った。フラックスとしてLONCO・CF-350（ロンドンケミカル社製の水溶性フラックス）を用い、まずテストピースにフラックスを塗布し、次いでこれを260℃の溶融はんだ浴に10秒間浸漬し、その後すぐに冷却水に投入した。この試験直後の基板表面を観察して、フクレまたはハガレの有無を確認した。

耐溶剤性試験：室温において1時間、2-プロパノール及び1, 1, 1-トリクロロエタン中に浸漬し、基板表面を観察して、フクレまたはハガレの有無を確認した。

耐薬品性試験：基板を室温で10wt%の塩酸及び10wt%の水酸化ナトリウム水溶液に1時間づつ浸漬した後に、基板表面を観察して、フクレまたはハガレの有無を確認した。

絶縁抵抗試験：本発明の硬化塗膜を有するIPC-B-25櫛型パターンの対向する電極間の抵抗を測定した。

ハロゲン含有量は、実施例1のフォトソルダーレジストインクの場合、インクから有機溶剤を揮発除去して得られた残分および硬化させた塗膜をそれぞれ試料として秤量し、これらの試料を燃焼フラスコ内で燃焼し、発生したガスを吸収させた吸収液中の塩素、臭素およびフッ素の含有量をイオンクロマトグラフィー分析測定することによって、定量した。

一方、実施例 2 の紫外線硬化型のソルダーレジストインクの場合には、硬化前のインクおよび硬化させた塗膜をそれぞれ試料として秤量し、上記実施例 1 と同様にしてハロゲン含有量を定量した。

表 1

	サンプル番号	実施例											比較例			
		I-1	I-2	I-3	I-4	I-5	I-6	I-7	I-8	I-9	I-10	I-11	I-12	I-13	I-14	
フォトリソレジストインクの配合組成(重量部)	紫外線硬化性樹脂溶液(A-1-1)	50	50	50	50		50									
	紫外線硬化性樹脂溶液(A-1-2)					50		50								
	紫外線硬化性樹脂溶液(A-1-3)								50		50					
	紫外線硬化性樹脂溶液(A-1-4)									50		50	50	50	50	
	EHPE3150	10	10	10	10	10										
	多官能エポキシ化合物溶液(E-1)						10	10								
	エビクロン N-680								10	10				10		
	TEPIC-S										10	10	10		10	
	シアニンプルー 5025	1.2	0.8	0.6	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4				
	クロモタルイエロー 2RF				0.4				0.4					0.4		
	セイカファーストイエロー 10GH					0.4				0.4						
	セイカファーストオレンジ 3064						0.4				0.4					
	セイカファーストオレンジ 900							0.4				0.4				
	クロモファインブルー6008												1.2	0.6		
	2GN(フタロシアニングリーン)														0.8	
イルガキュア-907	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4		
カヤキュアー DETX-S	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5		
カルビトールアセテート	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5		
モダフロウ(レベリング剤)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		
シリカ	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10		
硫酸バリウム	20	20	20	17	17	18	18	17	17	18	18	20	17	20		
メラミン	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		
ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7		
硬化皮膜の特性評価試験	色	青	青	青	緑	緑	緑	緑	緑	緑	緑	緑	青	緑	緑	
	鉛筆硬度(H)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	
	基盤目密着性試験(個/100個)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
	はんだ耐熱性(有/無)	フクレ又はハガレの有無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	
		硬化被膜の変色の程度	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	△	△	
	耐溶剤性(有/無)	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	
	耐薬品性(有/無)	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	
	絶縁抵抗(×10 <sup>13</sup> Ω)	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.6	2.6	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.4	
	ハロゲン含有量(ppm)	有機溶剤を除いたインク成分中	90	90	90	90	90	100	100	300	400	300	400	400	4000	
		硬化塗膜	90	90	90	90	90	100	100	300	400	300	400	400	4000	

表 2

[illegible]

本発明のフォトソルダーレジストインクおよび紫外線硬化型ソルダーレジストから形成された塗膜は、表1に記載の結果より、本発明の範囲から外れる従来のフォトソルダーレジストインクおよび紫外線硬化型ソルダーレジストから形成された塗膜と略同等の硬度、耐剝離性、耐熱性および絶縁性を有していた。

さらに、本発明のフォトソルダーレジストインクおよび紫外線硬化型ソルダーレジストから形成された塗膜は、従来のインクから形成された塗膜に比べて、ハロゲン含有量が極めて低くなっている。従って、この塗膜の燃焼時におけるハロゲンガス発生量は、従来よりも、著しく低くなるものと考えられる。

また、本発明において使用した着色顔料は、分散性が良好であるため各成分を配合して混合することにより容易に調製することができた。

特に、表1および表2において、実施例I-2、I-3、II-2およびII-3、並びに比較例I-12およびII-12においては、永久被膜が青色を呈するように、着色顔料としては共に青色顔料のみを使用している。

しかしながら、実施例I-2、I-3、II-2およびII-3では、使用する着色顔料(C)（化学構造式中に少なくとも1個のハロゲン原子を有する銅フタロシアニン着色顔料）の配合量が0.8部、0.6部と少ないにもかかわらず、化学構造式中にハロゲン原子を有さない青色着色顔料を1.2部配合した比較例I-12およびII-12の場合と同等に十分な青色を呈するものであった。また、着色顔料を組み合わせることで緑色を呈するものとする場合においても、本願実施例I-4～I-11およびII-4～II-11においては、着色顔料の総量が0.8部と少ないにもかかわらず、無ハロゲン着色顔料のみを組み合わせることで1.0部を使用した比較例I-13およびII-13と同等に十分な緑色を呈するものであった。

## 請求の範囲

1. (A) 紫外線硬化性成分、  
(B) 光重合開始剤、および  
(C) 化学構造式中に少なくとも1個のハロゲン原子を有し、分子量中に占めるハロゲン含有量が25%以下の銅フタロシアニン顔料を含むことを特徴とする solder レジストインク。
2. 前記(A)成分が、(A-1)側鎖にエチレン性不飽和基とカルボキシル基とを有する紫外線硬化性樹脂からなるものであることを特徴とする請求項1に記載の solder レジストインク。
3. 前記(A)成分が、さらに(A-4)エチレン性不飽和単量体を含んでいることを特徴とする請求項2に記載の solder レジストインク。
4. (D)有機溶剤を含むことを特徴とする請求項2または3に記載の solder レジストインク。
5. (E)多官能エポキシ化合物を含んでいることを特徴とする請求項2～4の何れか1項に記載の solder レジストインク。
6. 前記 solder レジストインクの硬化物中のハロゲン含有量が500 ppm以下であることを特徴とする請求項2～5の何れか1項に記載された solder レジストインク。
7. 前記(A-1)紫外線硬化性樹脂および前記(E)多官能エポキシ化合物が

、過酸法によって合成されたハロゲン含有しないエポキシ化合物、またはハロゲンを低減化するための処理を施したエポキシ化合物から調製されており、前記ソルダーレジストインクの硬化物中のハロゲン含有量が、150 ppm以下であることを特徴とする請求項2～6の何れか1項に記載されたソルダーレジストインク。

8. 分子量中のハロゲン含有量が25%以下である第二の着色顔料を含むことを特徴とする請求項1～7のいずれか1項に記載のソルダーレジストインク。

9. 前記(A)成分が、(A-3)エポキシ(メタ)アクリレートおよび/または多価フェノールのポリエーテル化合物と(メタ)アクリル酸とのエステル化合物、および前記(A-3)成分以外の(A-4)エチレン性不飽和化合物からなるものであることを特徴とする請求項1に記載のソルダーレジストインク。

10. 前記ソルダーレジストインクの硬化物中のハロゲン含有量が500 ppm以下になっていることを特徴とする請求項9に記載されたソルダーレジストインク。

11. 前記(A-3)が、過酸法によって合成されたハロゲン含有しないエポキシ化合物、またはハロゲンを低減化するための処理を施したエポキシ化合物から調製されており、前記ソルダーレジストインクの硬化物中のハロゲン含有量は、150 ppm以下であることを特徴とする請求項9または10に記載されたソルダーレジストインク。

12. 分子量中のハロゲン含有量が25%以下である第二の着色顔料を含むことを特徴とする請求項9～11のいずれか1項に記載のソルダーレジストインク

。

- 1 3. 請求項 1 ～ 1 2 のいずれか 1 項に記載されたソルダーレジストインクの硬化物を備えたプリント配線基板。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/10288

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> G03F 7/038 G03F 7/004 H05K 3/28

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> G03F 7/038 G03F 7/004 H05K 3/28

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2000-7974 A (Taiyo Ink Seizo K.K., et. al.), 11 January, 2000 (11.01.2000), Claims, Par. Nos. [0007], [0010], [0012], [0019] (Family: none)	1-8, 13 9-13
Y	JP 2000-232264 A (Goo Chem. Ind. Co., Ltd.), 22 August, 2000 (22.08.2000), Claims (Family: none)	1-8, 13
Y	JP 59-89316 A (Mitsui Toatsu Chemicals Inc.), 23 May, 1984 (23.05.1984), Claims; page 4, lower right column, lines 5 to 6 (Family: none)	9-13
Y	JP 61-98725 A (NIPPON KAYAKU CO., LTD.), 17 May, 1986 (17.05.1986), Claims; page 3, lower left column, line 20 (Family: none)	9-13
Y	JP 2-38471 A (NIPPON KAYAKU CO., LTD.), 07 February, 1990 (07.02.1990), Claims; page 4, upper left column, lines 2 to 3	9-13



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\*

"A"

"E"

"L"

"O"

"P"

Special categories of cited documents:  
document defining the general state of the art which is not  
considered to be of particular relevance  
earlier document but published on or after the international filing  
date  
document which may throw doubts on priority claim(s) or which is  
cited to establish the publication date of another citation or other  
special reason (as specified)  
document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other  
means  
document published prior to the international filing date but later  
than the priority date claimed

"T"

"X"

"Y"

"&"

later document published after the international filing date or  
priority date and not in conflict with the application but cited to  
understand the principle or theory underlying the invention  
document of particular relevance; the claimed invention cannot be  
considered novel or cannot be considered to involve an inventive  
step when the document is taken alone  
document of particular relevance; the claimed invention cannot be  
considered to involve an inventive step when the document is  
combined with one or more other such documents, such  
combination being obvious to a person skilled in the art  
document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
24 January, 2002 (24.01.02)

Date of mailing of the international search report  
05 February, 2002 (05.02.02)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/10288

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	(Family: none)	

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> G03F 7/038 G03F 7/004 H05K 3/28

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> G03F 7/038 G03F 7/004 H05K 3/28

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	J P 2000-7974 A (太陽インキ製造株式会社 他2) 2000.01.11 【特許請求の範囲】 【0007】 【0010】 【0012】 【0019】 ファミリーなし	1-8, 13 9-13
Y	J P 2000-232264 A (互応化学工業株式会社) 2000.08.22 【特許請求の範囲】 ファミリーなし	1-8, 13

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

24.01.02

国際調査報告の発送日

05.02.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

秋月 美紀子

2M

7906

電話番号 03-3581-1101 内線 6221

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 59-89316 A (三井東圧化学株式会社) 1984.05.23 特許請求の範囲、第4頁右下欄第5行目-第6行目 ファミリーなし	9-13
Y	J P 61-98725 A (日本化薬株式会社) 1986.05.17 特許請求の範囲、第3頁左下欄第20行目 ファミリーなし	9-13
Y	J P 2-38471 A (日本化薬株式会社) 1990.02.07 特許請求の範囲、第4頁左上欄第2行目-第3行目 ファミリーなし	9-13